

1/5/5  
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001147919

WPI Acc No: 1974-21634V/197412

Siloxane coatings for transparent plastic plates - prep'd from tetra alkoxy-silane, alkyltrialkoxy silane and sodium thiocyanate

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 48026822	A	19730409				197412 B
JP 75028092	B	19750912				197541

Priority Applications (No Type Date): JP 7160288 A 19710811

○ Abstract (Basic): JP 48026822 A

Coating comprising hydrolysed tetra-alkoxysilane 100, hydrolysed alkyltrialkoxy silane condensate 50-400, and NaSCN 0.1-5.0 parts was applied to a plastic plate and cured at relatively low temps. to harden the surface. In an example, a soln. of 40 g. tetrabutoxysilane hydrolysed in 26 g. EtOH with 14 g. 0.1 N HCl, 40 g. BuOH, 12 g. partially hydrolysed methyltrimethoxysilane condensate, and 32 g. 1.2% NaSCN in BuOH were mixed in that order, and the mixt. was applied to a poly(Me methacrylate) plate, dried, and heated 1 hr. at 90 degrees to give a transparent coating with pencil hardness 9H.

Title Terms: SILOXANE; COATING; TRANSPARENT; PLASTIC; PLATE; PREPARATION; TETRA; ALKOXY; SILANE; SODIUM; THIOCYANATE

Derwent Class: A26; A32; G02

File Segment: CPI



指  
引  
題  
(4)

後記

⑯ 日本国特許庁

# 公開特許公報

特許出願人		井上武久	昭和 46.8.11
氏名		井上武久	年 月 日
郵便番号		103-1212	
住所		東京都中央区日本橋室町2丁目2番地	
名称		(315) 東レ株式会社	
代理人		代理取扱店	廣田精一郎
郵便番号		103-1212	
住所		東京都中央区日本橋室町2丁目2番地	
氏名		東レ株式会社内	
		(TEL (03) 0111)	
		(6503) 篠田	

## 5. 添付書類の目録

書本状  
副題の任書  
明願委(1)(2)(3)

同時出願の特許願に添付した委任状を援用する  
照合済 

特許庁  
46.8.11  
石川  
出願第三回表

卷六

## 1 発明の名称

## ニーティング用組成物

## 2. 特許請求の範囲

## (4) 部分加水分解された四アルミニシケイ素

100部、(B)アルキルトリアルコシシランの部分加水分解化合物50~400部、(C)テオシアソアルカリ金属塩0.1~50部からなるニーティング用組成物。

## 三 発明の性質を説明

本発明はプラスチック製品、その他の表面被覆、耐溶剂性などの表面特性を向上させるための、一層又は二層以上の被覆層で構成されるものである。

⑪特開昭 48-26822  
⑬公開日 昭48.(1973)4.9  
⑪特願昭 46-60288  
⑫出願日 昭46.(1971)8.1  
審査請求 有

序内整理番号 52 日本分類

7144 48	24 C012
6532 48	24 FD
6248 45	25(1)D8

Digitized by srujanika@gmail.com

革げられる。これらの欠点の改良手段として、從来から、ポリケイ酸と有機ポリマーからなるコーティング剤あるいはアルキルトリアルニキシシラン加水分解物を用いてプラスチックの表面に硬い被膜を形成させてこの欠点をカバーする試みが數多く提案されている。しかしながらこのような組成物を用いる方法は一般にキニア遮蔽が高く（130～170℃）熱可塑性樹脂の加工には不適当でありまた耐熱性が悪いなど種々の欠点があり、広く実用化されるには至っていない。

本稿黙へば、この二つは欠点をなべずとも  
行外未の西野がある表面張度を上げるほどの表面  
無作を向むせんがために種々検討の結果、テラ  
スチックその他の被覆の表面張度が海水を離さ  
れた際ヨリヨリキシムカク露、アスキル、アスム  
リエシラサンの前半部分が海水を離すと、次にア  
スムリエシラサン脱するかの際、海水が海水を離すに  
て無作のすぐれた被覆がもつたことを見出  
した。

本発明に言う四アルコキシケイ素とはアルコキシ基がメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのものであるが、特に四ブトキシケイ素が好適である。

四アルコキシケイ素の部分加水分解物としては、四アルコキシケイ素のアルニール溶液に対して四アルコキシケイ素の30%以上の水で加水分解させるように0.1規定の堿基液を加え、通常室温で数時間加水分解および熟成させたものが適当である。

本発明のアルキルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物とは、アルキルトリアルコキシシランを部分加水分解して縮合させたものであつて、良好な結果を得るためににはかなりの分子量まで縮合を進めておくことが望ましい。なお、アルキルトリアルコキシシランの部分加水分解物はアルキルトリクロルシランと少量の水を含有するアルコールとの反応によつて得られるほか、一旦合成、精製して得られるアルキルトリアルコキシシランの加水分解によつても製

(3)

並びに他の添加物を共通に溶解する溶剤のうちから任意に選択することができる。通常はアルニール等に低級脂肪族アルコールと、かなり高沸点のケトン、エーテル、アルコール系などの溶剤との混合物がよい結果を与える。

本発明による上記組成物の溶液をプラスチック製品などの表面に塗布し、次いでその表面を加熱することにより、表面上に硬くて透明、且つ耐熱性、耐薬品性のよい被膜が形成される。

溶液の塗布の手段としては成形品を溶液に浸漬する方法、ニール、スプレー、洗し塗り等のいかなる方法によつても可能であり、均一な被膜が得られる。また加熱温度は次元の表面処理法で行はれる温度よりかなり低めでよく、90℃前後で1時間程度加熱すれば、表面には硬くて透明な被膜が形成され、その表面硬度は著しく向上する。

以上述べた操作によつてプラスチック製品の表面にきわめて堅固な被膜を形成させることにより、其の耐薬品性を向上させることにつながる。

塗し得る。ここでアルキルとはメチル、エチル、プロピル、ブチルなどであり、またアルコキシとはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのものである。

本発明に言うテオシアン酸アルカリ金属塩とはテオシオン酸リチウム、テオシアン酸ナトリウム、テオシアン酸カリウムなどであるが、好ましくはテオシアン酸ナトリウムが用いられる。

本発明の組成物の組成比は次のよう範囲にあるのが望ましい。

(A) 四アルコキシケイ素の部分加水分解物	1.00部
(B) アルキルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物	5.0~40.0部
(C) テオシアン酸アルカリ金属塩	0.1~5.0部

なお、塗布後の被膜の平滑性を向上させるためにさらに界面活性剤を添加することも可能であり、とくにジメチルシロキサンとオキシアルキレンオキサイドとのブロツクまたはグラフト共重合体などの添加が有効である。

本発明の組成物は適当な溶剤に溶解して用いられるが、溶剤としては上記本組成物の各成分

(4)

しかも90℃前後の温度でキャビリングが行なえるのでポリメチルメタクリレート等の耐熱性の低い樹脂にも処理を施すことが可能である。被膜としては紙、木材などにも適用できるほか、金属、セラミックなどの表面改質用としても有用である。

以下に実施例により本発明をさらに説明する。

#### 実施例1

次の4種類の溶剤または溶剤を(1)~(4)の順序に混合した。

(1) 四ブトキシケイ素4.0gを2.6gのエチルアルコールに溶解した後、0.1規定堿基水溶液を1.4g添加し、室温で数時間以上熟成させた溶液

(2) ベーパルアルコール4.0g

(3) メチルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物2.0gここで、メチル、エチル、プロピルアルコキシシランの部分加水分解縮合物は次のようにして合成した。

約100gの水を含む、カルアルコール500mlに

を室温で攪拌しながら、これへメチルトリクロルシラン 20.0 ml を徐々に滴下する。滴下後 2~3 時間さらに攪拌を続ける後、溶液に乾燥空気を送入して溶液内の塩化水素ガスを除去するとともに未反応のメチルトリクロルシランとメチルアルニール (前 100 ml ) を除去すると溶液が二層に分離する。そしてその下層を分取してさらに無水炭酸ナトリウムにより脱水、脱塩化水素を行なうことにより、得られる。)

(4) チオシアン酸ナトリウムの 1.23 重量% ハーブアルコール溶液 3.2 g

以上の(1)~(4)を混合後よく攪拌してから、ポリメチルメタクリレート樹脂板に流し塗りして余剰の液を振り切り電気乾燥器中、90℃で 1 時間キュアリングを施した。

得られたコーティング物の組成比は

(A) 部分加水分解された四 <del>ブリキ</del> ケイ素	100 部
(B) メチルトリメトキシシランの部分加水分解結合物	95 部
(C) チオシアン酸ナトリウム	31 部

となる。このコーティング物は触感硬度 9 王でスチールウールで強く摩擦して傷のつかない透明平滑なものであり、90℃の温水に数時間浸漬しても硬度、外観とも全く変化が認められなかつた。

#### 実施例 2

実施例 1 における(4)のハーブアルニールをメチルイソブチルケトン 4.0 ml に変えても同様な良好なコーティング物が得られた。

#### 実施例 3

実施例 1 のメチルトリメトキシシランの部分加水分解結合物の代りに、精製品として入手できる東レシリコーン樹脂のメチルトリメトキシシランを部分加水分解させたものを用いてワニスを調合し、90℃ 1 時間の条件で硬化させた。

メチルトリメトキシシランに対し、加水分解に用いる 0.1 規定塩酸の量を種々変化させて攪拌し、得られる部分加水分解物溶液と、実施例 1 で用いた四ブリキケイ素部分加水分解溶液との配合比を変えたワニスを調合し(硬化剤と

( 7 )

( 8 )

してのチオシアン酸ナトリウムの添加量は実施例 1 と同じ) それぞれの塗膜を評価した結果を次表に示す。

四ブトキシケイ素部分加水分解物とメチルトリメトキシシラン部分加水分解物との重量比	2 / 1			1 / 1			1 / 2		
	四ブトキシケイ素部分加水分解物とメチルトリメトキシシラン部分加水分解物との重量比	試験後 の外観		発 生 量 21N塩酸 に対する 吸 取 量	試験後 の外観		発 生 量 21N塩酸 に対する 吸 取 量	試験後 の外観	
		発 生 量 21N塩酸 に対する 吸 取 量	発 生 量 21N塩酸 に対する 吸 取 量		耐 熱 水 性 80°C 15h	耐 熱 水 性 80°C 15h		耐 熱 水 性 80°C 15h	耐 熱 水 性 80°C 15h
3 / 3	ヒビワレ	7 日	変化なし	くもりあり	9 日	変化なし	くもりあり	7 日	変化なし
2 / 6	/	8 日	/	ヒビワレ	/	ヒビワレ	/	8 日	/
2 / 0	/	9 日	/	良好	/	/	/	/	/
1 / 3	/	9 日	/	/	/	ヒビワレ	良好	9 日	/
7	/	/	/	ヒビワレ	/	/	/	/	密着力低下

(10)

1 0.1N 塩酸 1/3 8 / 100 8 メチルトリメトキシシランでの部分加水分解物を四ブトキシケイ素部分加水分解物に対し 2 倍量 (重量) 添加した組成が外観、硬度、耐熱水性とも良好であった。

## 6. 前記以外の発明者

滋賀県大津市園山 2 丁目 13-1

谷口 夢

滋賀県大津市園山 2 丁目 13-1

宮原 春夫

特許出願人 東レ株式会社  
代理人 篠田

昭和 47.2.7  
年 月 日

特許庁長官 丹 土 久 久

## 1 事件の表示

昭和46年特許第60288号

## 2 発明の名称

コーティング用組成物

## 3 特許出願人住所・名称

アカオクニホンシムロヲ  
東京都中央区日本橋富町2丁目2番地  
(315) 東レ株式会社

代表者 鳥吉次英

## 4 代理人住所・氏名

東京都中央区日本橋富町2丁目2番地  
東レ株式会社内  
電話 (270) 0111  
(6503) 菊田 嶽



## 5 補正命令の日付

自 発

## 6 補正の対象

「特許請求の範囲」及び  
「発明の詳細な説明の範囲」

## 7 補正の内容

## 1 特許請求の範囲

「(A) 加水分解された四アルコキシケイ素100  
部、(B) アルキルトリアルコキシランの加水分解  
縮合物50~400部、(C) チオシアン酸アルカリ  
金属塩0.1~5.0部からなるコーティング用組成  
物。」

(1) 特許請求の範囲を別紙のごとく補正する。  
 (2) 第2頁15行目、同頁17行目、第3頁5行  
目、同頁11~12行目、同頁13行目、同頁  
16行目、第4頁11行目、同頁12行目、第  
6頁16行目、同頁18行目、第7頁18行目、  
同頁19行目、第8頁11行目、同頁14行目、  
同頁18行目、同頁19行目、第10頁表中の  
1行目(2箇所)、第11頁2行目および同頁  
3行目の  
「部分」  
をいずれも削除する。